

УДК 53.087.3:543.423

Н. Н. Никульченков^{*}, А. С. Юровских, А. А. Редикульцев¹ Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург^{*} *nikolai.nikulchenkov@urfu.ru*

Научный руководитель — проф., д-р техн. наук М. Л. Лобанов

МОДЕЛЬ АМОРФИЗАЦИИ ИЗ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ СИСТЕМЫ Fe–Si–Cu–Mg–O

Терморентгенографическим методом на поверхности сплава Fe–3 %Si–0,5 %Cu с термостойким покрытием MgO при непрерывном отжиге в интервале температур 600–1060 °C наблюдался процесс аморфизации из твердого состояния. Предложена модель диффузионной аморфизации твердого раствора Fe (Si) за счет перехода в него комплексов Mg₂Si, образующихся в результате восстановления оксидов водородом.

Ключевые слова: металлические стекла, аморфизация из твердого состояния, структура, форстерит, Mg₂Si, ОЦК-Fe

N. N. Nikul'chenkov, A. S. Yurovskikh, A. A. Redikul'tsev

SOLID-STATE AMORPHIZATION SIMULATION IN THIN FILM OF Fe–Si–Cu–Mg–O SYSTEM

Solid-state amorphization process on Fe–3 %Si–0,5 %Cu alloy surface with thermostable MgO coating was observed at continuous annealing in 600–1060 °C temperature interval. Diffusion amorphization simulation has been suggested. Fe (Si) solid solution is being amorphized because of Mg₂Si complexes is transferring therein.

Key words: metal glass, solid-state amorphization, structure, forsterite, Mg₂Si, BCC-Fe

В настоящее время металлические стекла производятся в промышленном масштабе, который измеряется тысячами тонн [1] и используются для производства многих видов изделий, поскольку некоторые аморфные сплавы имеют улучшенные магнитные, механические

и/или антикоррозионные свойства по сравнению с теми же сплавами в кристаллическом состоянии [2].

На сегодняшний день теория, объясняющая образование атомной структуры и ее влияние на свойства металлического стекла, является предметом ряда научных исследований [3, 4].

Работа посвящена описанию процессов, протекающих при диффузионной аморфизации сплава системы Fe—Si—Cu—Mg—O во время высокотемпературного отжига.

Для исследования использовались образцы холоднокатаной полосы толщиной 0,70 мм сплава, содержащего (в % по массе) Si — 3,1; Cu — 0,5; Mn — 0,3; остальное железо и неизбежные примеси. Образцы были обезуглерожены и покрыты термостойким покрытием MgO+Mg(OH)₂*nH₂O. Образцы с нанесенным покрытием отжигались в печи с атмосферой 95 %N₂ + 5 %H₂ со скоростью 0,004 °C в температурном интервале 20...1060 °C с последующим медленным охлаждением.

Интегральный химический анализ слоев материала от поверхности вглубь образцов проводился с применением анализатора тлеющего разряда GDA-750 (GDOS-анализ) [5].

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) поверхности образцов в исходном (без покрытия) и отожженном состояниях проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием термокамеры AntonPaar HTK 1200N в излучении K_α Co.

Атомная кристаллографическая структура представлена с использованием программного обеспечения VESTA, предназначенного для трехмерной визуализации структурных моделей, а также объемных данных электронных/ядерных плотностей и морфологии кристаллов.

Терморентгеновские исследования образцов с покрытием в температурном интервале 920...940 °C зафиксировали на дифрактограммах в области первых отражений [(110)_{α-Fe}, (111)_{γ-Fe}] возникновение гало, характерного для аморфного состояния вещества [6].

Проведенные исследования показали, что в низкотемпературном интервале в поверхности формировался FeO, в котором затем растворялся MgO с образованием (FeMg)O (магнезиовюстит) [5].

Наиболее дисперсные частицы (MgFe)₂SiO₄, (MgFe)O разлагаются за счет восстановления положительных ионов водородом в интервале температур метастабильности кристаллической решетки α—Fe. На месте (MgFe)₂SiO₄ сохраняются комплексы Mg₂Si, которые диффундируют в твердый раствор α—Fe (Si). (MgFe)O разлагается с появлением

ионов Mg, которые диффундируют в α -Fe (Si) с последующим образованием комплексов Mg_2Si в решетке твердого раствора (рис., б).

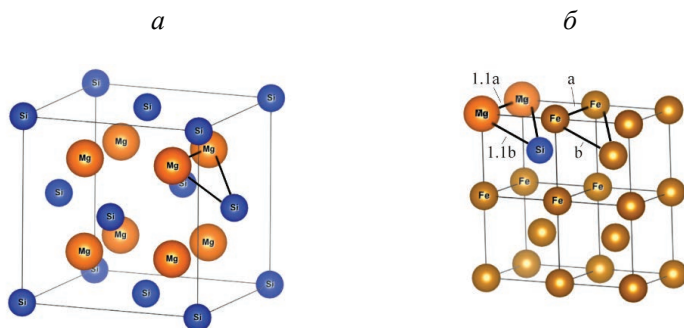


Рис. Комплекс Mg_2Si в различных кристаллических решетках:
 а — в элементарной ячейке соединения Mg_2Si ; б — в ОЦК-решетке
 твердого раствора на основе Fe

Данные комплексы можно увидеть в кристаллической решетке соединения Mg_2Si , имеющего структуру типа CaF_2 (#225 — Fm-3m, $Z = 4$, $a = 6,396 \text{ \AA}$) (рис., а). Расстояние между атомами магния в Mg_2Si (выделенный треугольник на рисунке, а) при 920°C составляет $3,25 \text{ \AA}$ между атомами магния и кремния — $2,81 \text{ \AA}$. Расстояние между ближайшими атомами железа в ОЦК-решетке при той же температуре составляет: по направлениям $\langle 100 \rangle$ — $2,90 \text{ \AA}$, по направлениям $\langle 111 \rangle$ — $2,51 \text{ \AA}$. Если «треугольник Mg_2Si » встраивается в ОЦК-решетку железа (рис., б), то ее локальная деформация составляет приблизительно 10 %, что является величиной, близкой к необходимой для разрушения кристаллической решетки. Очевидно, что подобная замена атомов Fe на атомы Mg и Si является возможной в случае максимальной нестабильности кристаллической решетки α -Fe, то есть в состоянии, предшествующем ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращению.

По-видимому, данный процесс является возможным за счет наличия направленных химических связей между Mg и Si. Также вероятно, что появление комплексов Mg_2Si в твердом растворе приводит к его аморфизации вместо ($\alpha \rightarrow \gamma$)-превращения за счет больших локальных искажений ОЦК-решетки. При этом благодаря большому количеству прочных химических связей между элементами такое состояние оказывается достаточно стабильным как при последующем нагреве, так и при охлаждении. По внешнему виду механизм образования этого

аморфного состояния аналогичен диффузионной аморфизации в разных системах [7].

Литература

1. Inoue A., Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 2243–2267.
2. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. Boca Raton: CRC Press LLC, 2011. 523 p.
3. Крапошин В. С., Талис А. А. Симметричные основы полимерной модели // *Расплавы*. 2016. № 2. С. 85–91.
4. Phase and structural transformations in a nanocrystalline alloy Fe₇₂,₅Cu₁Nb₂Mo₁,₅Si₁₄B₉ / N. N. Nikul'chenkov [et al.] // *Lett. Mater.* 2019. V. 9, No. 1. P. 64–69.
5. Lobanov M. L., Yurovskih A. S. Thermochemical Treatment of Anisotropic Electrical Steel // *Met. Sci. Heat Treat.* 2017. V. 58, No. 11–12. P. 667–673.
6. The Effect of Copper and Manganese on the Amorphization Process in a Thin Fe–Si–Mg–O Film / A. S. Yurovskikh [et al.] // *KnE Engineering*. 2019. P. 164–169.
7. Liu B. X., Lai W. S., Zhang Z. J. Solid-state crystal-to-amorphous transition in metal-metal multilayers and its thermodynamic and atomistic modelling // *Adv. Phys.* 2001. V. 50. P. 367–429.